



Search



List



First



Prev



Next



Last

MicroPatent's Patent Index Database: Record 5 of 5 [Individual Record of JP2001200046A]

Order This Patent

Family Member(s)

JP2001200046A ☐ 20010724 [FullText](#)

Title: (ENG) METHOD FOR MANUFACTURING POLYESTER RESIN

Abstract: (ENG)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a polyester resin suitable for use for food containers excellent in color tone but containing a small amount of by-products such as acetaldehyde or cyclic trimers in the presence of a titanium-containing catalyst excellent in environmental safety.

SOLUTION: Under this method for manufacturing the polyester resin, a dicarboxylic acid component whose main ingredient is an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative and a diol component whose main ingredient is ethylene glycol are brought into polymerization in the presence of a catalyst comprising (1) a titanium compound; (2) a phosphoric compound; and (3) at least one compound selected from the group consisting of compounds of group Ia elements other than hydrogen, compounds of group IIa elements, and manganese compounds, and the three kinds of compounds are added to the reaction system in the order of (2), (3), and then (1).

Application Number: JP 2000339919 A

Application (Filing) Date: 20001108

Priority Data: JP 32112899 19991111 A X; JP 2000339919 20001108 A X;

Inventor(s): FUJIMORI YOSHITAKA ; ABU HIDEJI ; NUKII MASAHIRO

Assignee/Applicant/Grantee: MITSUBISHI CHEM CORP

Original IPC (1-7): C08G06385; C08G06388

Other Abstracts for Family Members: CHEMABS134(25)353697E; DERABS C2001-443623

Patents Citing This One (3):

→ US6998463B2

20060214 MITSUBISHI CHEM CORP JP
Polyester resin and process for its production

→ US6667383B2

20031223 MITSUBISHI CHEM CORP JP
Polyester resin and process for its production

→ WO2002062869A1

20020815 MITSUBISHI CHEM CORP JP; FUJIMORI YOSHIHIRO JP; NUKUI
MASAHIRO JP; YATSUGI YUTAKA JP; MATSUI KENICHI JP
POLYESTER RESIN AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

Search



List



First



Prev



Next



Last

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

BEST AVAILABLE COPY

MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications				
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date	
┐	AU	7147800	A	20010517	AU	7147800	D	20001108
					JP	32112799	A	19991111
					JP	32112899	A	19991111
					JP	2000131994	A	20000501
					JP	2000131999	A	20000501
┐	AU	780389	B2	20050317	AU	7147800	A	20001108
					JP	32112799	A	19991111
					JP	32112899	A	19991111
					JP	2000131994	A	20000501
					JP	2000131999	A	20000501
┐	EP	1099720	A2	20010516	EP	00124228	A	20001109
					JP	32112799	A	19991111
					JP	32112899	A	19991111
					JP	2000131994	A	20000501
					JP	2000131999	A	20000501
┐	EP	1099720	A3	20020206	EP	00124228	A	20001109
					JP	32112799	A	19991111
					JP	32112899	A	19991111
					JP	2000131994	A	20000501
					JP	2000131999	A	20000501
┐	EP	1099720	B1	20050126	EP	00124228	A	20001109
					JP	32112799	A	19991111
					JP	32112899	A	19991111
					JP	2000131994	A	20000501
					JP	2000131999	A	20000501
┐	JP	2001200046	A	20010724	JP	32112899	A	19991111
					JP	2000339919	A	20001108
┐	JP	3685042	B2	20050817	JP	32112899	A	19991111
					JP	2000339919	A	20001108
┐	US	6500915	B1	20021231	US	70925000	A	20001110
					JP	32112799	A	19991111
					JP	32112899	A	19991111
					JP	2000131994	A	20000501
					JP	2000131999	A	20000501

8 Publications found.
Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication.
Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

8 Publications found.

Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication.

Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

Add Selected Documents to Order

Display the Extended Patent Family

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-200046

(P2001-200046A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 63/85

C 0 8 G 63/85

63/88

63/88

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-339919(P2000-339919)

(22) 出願日 平成12年11月8日(2000.11.8)

(31) 優先権主張番号 特願平11-321128

(32) 優先日 平成11年11月11日(1999.11.11)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 藤森 義啓

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市事業所内

(72) 発明者 阿武 秀二

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市事業所内

(72) 発明者 抜井 正博

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市事業所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 環境安全性に優れるチタンを触媒元素とし、色調に優れ、アセトアルデヒドや環状三量体等の副生物が少なく、食品容器用に好適なポリエステル樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】 芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、①チタン化合物、②リン化合物並びに③水素を除くⅠa族元素化合物、Ⅱa族元素化合物及びマンガン化合物から選択される少なくとも一種の化合物を含有する触媒の存在下で重合するポリエステル樹脂の製造方法において、反応系にこれら化合物を、②、③、①の順序で添加することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分を、①チタン化合物、②リン化合物並びに③水素を除くⅠa族元素化合物、Ⅱa族元素化合物及びマンガ化合物から選択される少なくとも1種の化合物を含有する触媒の存在下で重合するポリエステル樹脂の製造方法において、反応系にこれらの各化合物を、②、③、①の順序で、添加することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項2】 触媒として更にゲルマニウム化合物を併用し、②リン化合物添加後の任意の段階で添加することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項3】 ポリエステル樹脂収量1トン当たりのチタン原子の含有量が0.002～1.0モルとなる量のチタン化合物の存在下で重合することを特徴とする請求項1又は2に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項4】 ポリエステル樹脂収量1トン当たりのリン原子の含有量が0.02～4モルとなる量のリン化合物並びに水素を除くⅠa族原子、Ⅱa族原子及びマンガ原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子の含有量が0.04～5モルとなる量のこれら金属化合物の存在下で重合することを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項5】 ポリエステル樹脂収量1トン当たりのチタン原子の含有量 Ti （モル）、リン原子の含有量 P （モル）並びに水素を除くⅠa族原子、Ⅱa族原子及びマンガ原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子の含有量 M （モル）が、下式の間係を満たす様に①チタン化合物、②リン化合物並びに③水素を除くⅠa族元素化合物、Ⅱa族化合物及びマンガ化合物から選択される少なくとも1種の化合物を添加することを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載のポリエステルの製造方法。

$$\begin{aligned} \text{【数1】 } P/Ti &\geq 1 \\ 1 &\geq P/(Ti+M) \geq 0.1 \\ 1 &\geq P/M > 0 \end{aligned}$$

【請求項6】 ポリエステル樹脂1トン当たりのチタン原子の含有量 Ti （モル）と、水素を除くⅠa族原子、Ⅱa族原子及びマンガ原子からなる群より選ばれる少なくとも一種の原子の含有量 M （モル）が、下式の間係を満たすことを特徴とする請求項5に記載のポリエステルの製造方法。

$$\text{【数2】 } 2.5 \leq M/Ti \leq 250$$

【請求項7】 ポリエステル樹脂収量1トン当たり、ゲルマニウム原子の含有量が0～0.4モルとなる量のゲルマニウム化合物の存在下で重合することを特徴とする請求項2乃至6の何れかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項8】 ジカルボン酸成分の95モル%以上がテレフタル酸または2,6-ナフタレンジカルボン酸であり、ジオール成分の95モル%以上がエチレングリコールであることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれかの製造方法により得られたポリエステルの樹脂を、加温下、水又は水蒸気と接触させることを特徴とするポリエステルの製造方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種包装容器、フィルム、繊維等に幅広く供されるポリエチレンテレフタレート等のポリエステルの樹脂に関するものであって、詳細には、環境安全性に優れかつ安価なチタンを重縮合触媒元素とし、優れた色調、溶融熱安定性を示し、副生成物が少なく、ボトル等の成形に好適に使用できるポリエステルの樹脂の製造方法に関する。

【0002】

20 【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルの樹脂は、機械的強度、化学的安定性、ガスバリア性、衛生性などに優れ、また比較的安価な軽量であるために、各種包装容器、フィルム、繊維等として幅広く用いられている。このようなポリエステルの樹脂は、従来、主としてアンチモン化合物を重縮合触媒として製造したポリエステルの樹脂が用いられてきた。

30 【0003】 しかしながら、重金属であるアンチモンの使用は環境汚染の点から好ましくなく、又重縮合触媒はポリエステルの樹脂中に残存するため、例えば、ポリエステルの樹脂を成形して飲食品容器とした場合、樹脂中に残存したアンチモンが、高温下において容器から溶出して内容飲食品に僅かながら移行する等の安全性上の問題も懸念されており、安全な重縮合触媒が望まれていた。

40 【0004】 アンチモンに代わる触媒として、ゲルマニウム化合物を使用して重合したポリエステルの樹脂が公知である。しかしゲルマニウム化合物は埋蔵量が僅かであるため、非常に高価であり、その代替として使用可能な安価な触媒が望まれていた。また、このポリエステルの樹脂を用いた場合には、ブロー成形金型が汚染されやすく、得られる成形容器の表面平滑性が損なわれて透明性が劣るものとなり、また金型清掃のために生産性が大幅に悪化するという問題があった。

50 【0005】 これに対して、その金型汚染の原因は、予備成形体の射出成形時において樹脂中にシクロトリメチレンテレフタレート（環状三量体）等の副生成物が生じ、その環状三量体等が延伸ブロー成形時に金型表面に移行するためと考えられており、予備成形体の射出成形時におけるその副生成物の発生を低減すべく、例えば、特公平7-37515号公報には、重縮合後の樹脂を500～1000℃の温熱水と接触させることにより樹脂中の

触媒を失活させる方法が開示されている。しかしながら、この方法では、温熱水と接触させるための工程が新たに必要となり、ポリエステル製の製造コストを引き上げるといった問題点があった。

【0006】そこで、チタン化合物を使用して重合したポリエステル樹脂が各種提案されている。チタン触媒は、アンチモン触媒やゲルマニウム触媒に比べ活性が高く少量の使用で済み、さらにアンチモン触媒のような安全衛生上の懸念もなく、またゲルマニウム触媒に比べて安価であることから、チタン触媒を用いてポリエステル樹脂を製造することは工業上価値のある検討課題である。しかしながら、従来提案されているチタン化合物を使用して重合したポリエステル樹脂では、色調が黄味があったものとなり、また溶融熱安定性が悪くなり、アセトアルデヒドや環状三量体等の副生成物が多いという問題点があった。

【0007】特開平8-73581号は、チタン重縮合触媒を使用し、色調が改良され著しく透明で無彩色のポリエステル樹脂の製法を提案している。しかしながら、本発明者等の検討によれば、上記公開特許の方法により得られた樹脂は、溶融熱安定性が悪く、成形時のアセトアルデヒド、環状三量体等の副生成物の量が多く、ボトル等の食品容器用として成形した場合には、得られるボトルが内容物の風味に影響を与えたり、ボトルの金型の汚染が著しいという問題点があり、更にこの方法では色調改良のために重金属であるコバルト（青味剤）を使用しており環境安全性の観点から好ましくないものであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑みてなされたもので、環境安全性に優れかつ安価なるチタンを重縮合触媒元素とし、優れた色調、溶融熱安定性を示し、成形時に発生するアセトアルデヒド、環状三量体等の副生成物が少なく、そのためボトル等の食品容器用として成形した場合に、得られる容器の色調が良好で、内容物の風味に影響を与えることなく、またボトルの金型の汚染が少ないポリエステル樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討を重ね、重縮合触媒としてチタン化合物に共触媒乃至は助触媒となる化合物を併用し、且つ、触媒化合物の添加時期を選択することによりかかる目的を達成し得ることを知り本発明に到達した。即ち、本発明は、芳香族ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分を、①チタン化合物、②リン化合物並びに③水素を除くⅠa族元素化合物、Ⅱa族元素化合物及びマンガン化合物から選択される少なくとも1種の化合物を含有する触媒の存在下で重合するポリエステル樹脂の製造方法において、反応系に

これらの各化合物を、②、③、①の順序で、添加することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、基本的には従来公知の重合法に準じて、原料スラリー調製、エステル化、及び溶融重合、さらに必要に応じて固相重合により実施される。

【0011】1. 原料スラリーの調製

本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、先ず、芳香族ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分、その他の共重合モノマー、その他必要に応じて助剤化合物等を混合攪拌して、原料スラリー調製をする。

【0012】原料として使用するジカルボン酸成分の主成分である芳香族ジカルボン酸としては、具体的には、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ジプロモイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、フェニレンジオキシジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4, 4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

【0013】尚、前記芳香族ジカルボン酸以外のジカルボン酸成分としては、例えば、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、及び、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピペリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0014】ジオール成分としては主成分であるエチレングリコール以外に、例えば、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 1-シクロヘキサジメチロール、1, 4-シクロヘキサジメチロール、2, 5-ノルボルナンジメチロール等の脂環式ジオール、及び、キシリレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)スルホン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルスルホン等の芳香族ジオール、並びに、2, 2-ビス(4'-ヒド

ロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0015】更に、上記のジカルボン酸成分、及びジオール成分の他に、本発明の効果を逸脱しない範囲で例えば、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、及び、ステアリルアルコール、エイコサノール、ドコサノール、オクタコサノール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、アラキド酸、ベヘン酸、メリシン酸、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等の三官能以上の多官能成分、等の一種又は二種以上が、共重合成分として用いられてもよい。

【0016】本発明方法は特に、テレフタル酸または2, 6-ナフタレンジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分から製造されるポリエステルに本発明の効果は好適に発揮される。

【0017】本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、前記芳香族ジカルボン酸、好ましくは、テレフタル酸が、ジカルボン酸成分の50モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、特に好ましくは99モル%以上を占めるジカルボン酸成分と、エチレングリコールがジオール成分の50モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、特に好ましくは97モル%以上を占めるジオール成分とを、エステル化反応を経て重縮合させることにより行われる。尚、反応系内で副生したジエチレングリコールが得られるポリエステル樹脂に共重合されていてもよく、共重合成分として系外から添加される分も含めたジエチレングリコールの含有量は4モル%以下、より好ましくは3モル%以下であるのが好ましい。ジエチレングリコールが多いと、樹脂の熔融熱安定性や延伸ボルトなどの成形体とした場合の耐熱性が低下する傾向がある。

【0018】前記のジカルボン酸成分及びジオール成分、その他の単官能あるいは多官能成分及び必要に応じて添加する助剤等を、混合、攪拌して原料スラリーを調製する。その場合、ジカルボン酸成分に対するジオール成分のモル比率は通常1.0~1.5であり、ジカルボン酸のエステル誘導体成分に対するジオール成分のモル比率は通常1.5~2.5である。

【0019】次に原料スラリーからエステル化法により

ポリエステルを製造する。

2. エステル化工程

原料スラリーはエステル化工程に供され、加熱して、直接エステル化反応を行い、ポリエステルの低量体を製造する。エステル化反応は、例えばテレフタル酸とエチレングリコールを原料とする場合には、通常240~280℃の温度、大気圧に対する相対圧力0~4×10³ Paの加圧下で1~10時間加熱攪拌して行われる。

【0020】ポリエステル低量体の製造方法としては、上記エステル化法の他にエステル交換法も公知である。エステル交換法は、ジカルボン酸の代わりにジカルボン酸のエステル誘導体、例えばジメチルテレフタレート原料として、相当量のエステル交換触媒を用いて、エステル交換反応を行うことにより、ポリエステルの低量体を得る方法である。しかし、エステル交換法は、ポリエステル樹脂の色調及び熔融熱安定性等にエステル交換触媒が悪影響を及ぼす場合がある。一方、エステル化法はエステル交換触媒が不要なため、得られるポリエステル樹脂の色調及び熔融熱安定性等に悪影響を及ぼさない。従って、本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、エステル化法によるのを必須とする。

【0021】上記のようにして行われるエステル化反応の結果得られるエステル化反応生成物のエステル化率(原料ジカルボン酸成分の全カルボキシル基のうちジオール成分と反応してエステル化したものの割合)は、95%以上であるのが好ましい。

3. 熔融重合

エステル化により得られたポリエステルの低量体は、触媒の存在下、更に昇温するとともに次第に減圧し熔融重合により重縮合反応させる。熔融重合は、例えばテレフタル酸とエチレングリコールを原料とする場合には、通常温度は250~290℃、圧力は常圧から漸次減圧され、最終的には通常絶対圧力1333~13.3 Pa(約10~0.1 Torr)である。

【0022】重縮合触媒としては、①チタン化合物、②リン化合物、並びに、③水素を除くIa族元素化合物、IIa族元素化合物及びマンガン化合物から選択される少なくとも1種が使用される。

①チタン化合物としては、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトラ-*t*-ブチルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネートテトラマー、酢酸チタン、シュウ酸チタン、シュウ酸チタン酸カリウム、シュウ酸チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸-水酸化アルミニウム混合物、塩化チタン、塩化チタン-塩化アルミニウム混合物、シュウ化チタン、フッ化チタン、六フッ化チタン酸カリウム、六フッ化チタン酸マンガン、六フッ化チタン酸アンモニウム、及びチタンア

セチルアセトナート、などが挙げられる。これらは特に限定されないが、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、シュウ酸チタン酸、及びシュウ酸チタン酸カリウムが好ましい。

【0023】チタン化合物の使用量は、ポリエステル樹脂収量1トン当たりのチタン原子(Ti)含有量が0.002~1.0モルとなる量である。ポリエステル樹脂1トン中のチタン原子の含有量が0.002モル未満となる使用量では十分な重合速度が得られず、また1.0モルを超えると得られたポリエステル樹脂の色調及び溶融熱安定性に悪影響を及ぼすので好ましくない。好ましい含有量は、ポリエステル樹脂1トン当たり、0.002~0.5モル、より好ましくは0.002~0.2モル、さらに好ましくは、0.002~0.06モル、特に好ましくは、0.002~0.04モルである。

【0024】②リン化合物としては、亜リン酸や次亜リン酸、そしてこれらのエステル類(例えば、ジエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト及びトリスノニルデシルホスファイトなど)や、これらのリチウム、ナトリウム及びカリウム等の金属塩等の3価のリン化合物が挙げられる。また、正リン酸やポリリン酸、そしてこれらのエステル類(例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-*n*-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(トリエチレングリコール)ホスフェート及びエチルジエチルホスホノアセテートや、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート及びトリエチレングリコールアシッドホスフェート等の酸性リン酸エステル類等の5価のリン化合物が挙げられる。

【0025】これらの中、亜リン酸、正リン酸、エチルアシッドホスフェート、トリス(トリエチレングリコール)ホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート及びエチルジエチルホスホノアセテートが好ましく、また重合系内の異物生成抑制や色調の観点から、エチルアシッドホスフェート、トリス(トリエチレングリコール)ホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート及びエチルジエチルホスホノアセテートが特に好ましい。

【0026】リン化合物の使用量は、ポリエステル樹脂収量1トン当たりのリン原子の含有量が、0.02~4モル、好ましくは0.02~2モルとなるように使用する。リン化合物の使用量により、得られるポリエステル樹脂の色調や重合速度、アセトアルデヒドや環状三量体等の副生成物量の調整ができる。

③水素を除くIa族元素化合物、IIa族元素化合物及び

マンガン化合物から選択される少なくとも1種については、エチレングリコール等のジオール成分やアルコール、水に可溶性化合物であり、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の、酸化物、水酸化物、アルコキシド、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、及びハロゲン化物等、具体的には、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マンガン、水酸化マンガン、酢酸マンガン等が挙げられる。中で、マグネシウム化合物、マンガン化合物が好ましく、マグネシウム化合物が特に好ましい。

【0027】水素を除くIa族元素化合物、IIa族元素化合物、マンガン化合物の使用量としては、ポリエステル収量1トン当たり、これら原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子の含有量が0.04~5モルとなる量が好ましく、0.04~3モルとなる量がより好ましい。特にマグネシウムを使用する場合の量としては、ポリエステル収量1トン当たり0.1~3モルが好ましく、より好ましくは0.2~2モル、特に好ましくは0.3~1モルである。上記範囲未満では重合性が低下し、上記範囲を超えると色調が悪化する傾向にある。

【0028】チタン化合物及びこれらの金属化合物の使用量により、重合速度、色調、アセトアルデヒドや環状三量体副生量の調整ができる。本発明のポリエステル樹脂の製造方法においては、ポリエステル樹脂収量1トン当たりのチタン原子の含有量Ti(モル)、リン原子の含有量P(モル)、並びに水素を除くIa族原子、IIa族原子及びマンガン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子の含有量M(モル)が、下式の関係を満たすことが好ましい。

【0029】

$$\begin{aligned} \text{【数3】 } P/Ti &\geq 1 \\ 1 &\geq P/(Ti+M) \geq 0.1 \\ 1 &\geq P/M > 0 \end{aligned}$$

より好ましいP/Tiの値は5~50、更に、好ましくは15~30である。P/Tiの値が1未満であると、得られるポリエステル樹脂が黄味がかかり色調が悪くなる傾向にある。

【0030】より好ましいP/(Ti+M)の値は0.2~1、更に好ましくは0.4~1である。P/(Ti+M)の値が0.1未満であると、得られるポリエステル樹脂が黄味がかかり色調が悪くなり、一方、1を超えると、重合性が悪化する傾向にある。より好ましいP/Mの値は0.2~1であり、更に好ましくは0.4~1である。P/Mの値が1を超えると、重合性が悪化する傾向にある。

【0031】さらに本発明のポリエステル樹脂1トン当

たりのチタン原子の含有量 Ti (モル) と、水素を除く Ia 族原子、IIa 族原子及びマンガン原子からなる群より選ばれる少なくとも一種の原子の含有量 M (モル) との比率 M/Ti は、2.5~250 であることが好ましく、より好ましくは 15~150、更に好ましくは 25~50 である。

【0032】 M/Ti がこの範囲より小さいと重合性が低下し、この範囲より大きいと色調が悪化する傾向にある。本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、触媒成分が上記の式を満たすことが好ましいことの理由は定かではないが、以下のように推察される。即ち、 P/Ti を大きくとることによって、 Ti 触媒の色調やアセトアルデヒドなどの副反応特性を抑制するが、これにより Ti 触媒の重合活性も低下する。これに対して意外にも極少量の M を添加することでその助触媒効果により重合活性が補填され、 Ti 触媒の色調やアセトアルデヒドなどの副反応特性を抑制したまま十分な重合活性を得ることができるものと推察される。その場合、 M の所要添加量としては、前記のようにポリエステル樹脂 1 トンあたり 0.04~5 モルで十分であり、 M を単独で主触媒として利用する場合の所要量が通常 5 モルを大きく越えることからすると、 M の助触媒効果が Ti との組合せにおいて特徴的に発揮されることがわかる。またその場合、 P/M または $P/(Ti+M)$ は、 M または $Ti+M$ の P による失活を避けるために前記のような比較的小さい範囲であることがよいものと推察される。

【0033】 また本発明のポリエステル樹脂の製造方法においては、上記の金属化合物のほか、少量のゲルマニウム化合物の存在下に重合を行うことにより、さらに色調、アセトアルデヒド量、環状三量体量などを好ましいものとすることができる。好ましいゲルマニウムの量としては、ポリエステル 1 トン当たり 0~0.4 モル、より好ましくは 0~0.3 モル、さらに好ましくは 0~0.2 モル、もっとも好ましくは 0~0.1 モルである。ゲルマニウム化合物の使用量が多いことは、前記のように樹脂の製造コストを引き上げてしまう。ゲルマニウム化合物としては、例えば、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、シュウ酸ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ n -ブトキシドなどが挙げられ、中で、二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0034】 なお、上記以外の金属成分も、本発明の趣旨を損なわない範囲で、本発明のポリエステル樹脂を製造する際に使用しても良い。具体的な例としては、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、ニッケル、金、銀、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、錫、ランタン及びセリウムなどの、酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、アルコキシド及び脂肪族又は芳香族カルボン酸塩などが挙げられる。

【0035】 さらに本発明のポリエステル樹脂の製造方

法では、本発明の効果を損なわない範囲で、他の公知の、核剤、無機充填剤、滑材、スリップ剤、アンチブロッキング剤、安定剤、帯電防止剤、防曇剤及び顔料などの各種添加剤などを必要量を使用してもよい。重縮合触媒は上記製造工程中、任意の段階で添加することができるが、本発明方法では、これら各化合物を、②リン化合物、③水素を除く Ia 族化合物、IIa 族化合物及びマンガン化合物から選択される少なくとも 1 種の金属化合物、①チタン化合物の順序で添加することが重要である。ゲルマニウム化合物、その他金属成分を使用する場合は、②リン化合物より後の段階で添加する。ゲルマニウム化合物は①チタン化合物の前、後あるいは①と同じ段階または③と同じ段階に添加するのが好ましく、③と同じ段階に添加するのが更に好ましい。

【0036】 添加順序がこの順番であることにより、本発明の製造方法により得られるポリエステル樹脂の色調、熔融熱安定性、副生成物量が良好のものとなる。また、添加順序がこの順番であることにより、本発明の製造方法では熔融重合或いは更に固相重合後得られるポリエステル樹脂に、後述する水中加熱処理を行うことにより、さらにポリエステル樹脂の色調、熔融熱安定性、成形時の副生成物生成量を良好のものとすることができる。また特にゲルマニウム化合物を添加する場合には、ゲルマニウム化合物は一般にポリエステル重合中に系外へ揮散するが、添加順序がこの順番であることにより、ゲルマニウム化合物の重合系内への残存率が上がり、高価なゲルマニウム化合物の使用効率が上がって生産性が良好となる。

【0037】 各化合物の具体的添加工程としては、エステル化反応終了後、重縮合反応に入る前に、リン化合物、次いで水素を除く Ia 族化合物、IIa 族化合物及びマンガン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属化合物、次いでチタン化合物の順序で、各化合物がよく反応槽内に拡散するに十分な時間間隔を置いて（例えば 5 分）添加することもできるし、或いは、リン化合物を原料スラリー中に或いはエステル化反応の初期段階に添加し、次に水素を除く Ia 族化合物、IIa 族化合物及びマンガン化合物からなる群より選択された少なくとも 1 種の金属化合物をエステル化反応の終期段階に添加し、さらにチタン化合物を重縮合の初期段階に添加することもできる。

【0038】 また、エステル化反応終了後、エステル化反応物を、エステル化反応槽から重縮合槽へ移送する配管途中に、リン化合物添加配管、水素を除く Ia 族化合物、IIa 族化合物及びマンガン化合物からなる群より選択された少なくとも 1 種の金属化合物の添加配管、チタン化合物の添加配管を、この順序でつなぎ込み、これらの各配管から添加することもできる。特に連続式製造法においては、前記リン化合物がスラリー調製工程で添加され、前記水素を除く Ia 族化合物、IIa 族化合物、及び

マンガン化合物からなる群より選択された少なくとも1種の金属化合物、或いは前記ゲルマニウム化合物、並びに前記チタン化合物が、エステル化反応工程以降で添加されたものであるのが好ましく、前記水素を除くIa族化合物、IIa族化合物、及びマンガン化合物からなる群より選択された少なくとも1種の金属化合物、或いは前記ゲルマニウム化合物がエステル化反応工程で添加され、前記チタン化合物がエステル化反応生成物としてのポリエステル低分子量体の重縮合槽への移送配管又は重縮合槽に添加されるのが、特に好ましい。

【0039】このようにして熔融重合で得られたポリエステル樹脂は、通常ストランド状に熔融押し出して反応器より抜き出したのち、カッターによって粒状体(チップ)にカットされる。

4. 固相重合

また、熔融重合により得られたポリエステル樹脂は、必要に応じて固相重合することができる。固相重合は、熔融重合により得られたポリエステル粒状体(チップ)を加熱処理して、乾燥・結晶化し、引き続き融点以下の温度で、減圧下または不活性ガス気流下で重縮合反応させるもので、熔融重合に比べて重合温度が低いので、色調に優れたポリエステルを得ることができ、また、固相重合することにより、環状低分子量やアセトアルデヒドの量を低下させることができるので好ましい。

【0040】具体的な固相重合の方法としては、通常、乾燥状態の窒素、アルゴン、二酸化炭素等の不活性ガス雰囲気下、または水蒸気中または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で60~180℃の温度でポリエステル粒状体を結晶化させた後、不活性ガス下で樹脂の融点直下乃至(融点-80℃)の範囲の温度で通常50時間以下の範囲内で加熱処理される。或いは、通常絶対圧力2.6×10³ Pa以下の減圧下に、60~180℃の温度にポリエステル樹脂粒状体を保持し、樹脂を乾燥・結晶化させた後、引き続き同様の減圧下に樹脂の融点乃至(融点-80℃)の範囲の温度で通常50時間以下の範囲内で保持することにより実施される。

【0041】またその場合の反応槽内に含まれる酸素の濃度は、3ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1ppm以下である。酸素濃度が高いと得られる固相重合ポリエステルの色調やアセトアルデヒド量が悪化する。また固相重合にあたっては、ポリエステル粒状体同士が膠着しないように、転動法、気体流動床法などの適当な方法で、ポリエステル粒状体を流動させながら行うのがよい。

【0042】5. 水中加熱処理

更に、以上のようにして熔融重合または固相重合を経て得られたポリエステル樹脂は、熔融熱安定性を更に改良し、成形時のアセトアルデヒド、環状三量体などの副生成物を更に低減するなどの目的で、加温下、水または水蒸気と接触処理(水中加熱処理と称す。)を行うことも

できる。水中加熱処理は、例えば、ポリエステル樹脂を60℃以上の水蒸気又は水蒸気含有ガスに30分以上接触させるか、又は40℃以上の水に10分以上浸漬させる方法で行うことができる。

【0043】これらの各製造工程は、回分式又は連続式のどちらでも良いが、製造コスト、色調及び結晶化速度等の点で連続式が好ましい。

6. 生成ポリエステル樹脂の物性

本発明の製造方法においては、得られるポリエステル樹脂の固有粘度は、好ましくは0.70dl/g以上、より好ましくは0.70dl/g以上1.5dl/g以下、さらに好ましくは0.70dl/g以上0.90dl/g以下、最も好ましくは0.70dl/g以上0.80dl/g以下である。

【0044】固有粘度が小さいとボトルなどの成形品とした場合の強度が不足する。固有粘度が大きいとボトルなどの成形品の予備成形体の射出成形時の樹脂熔融に時間を要し、その際にアセトアルデヒド、環状三量体などの副生成物の量が増えたり、予備成形体を延伸ブローしてボトルとする時に大きな延伸応力がかかったりして、成形の生産性が悪化する。

【0045】固有粘度は用途に応じ、ポリエステル製造時の熔融重合及び必要ならばそれに引き続く結晶化及び固相重合の、温度および時間等の条件を調節することにより、所望の粘度に調整することができる。例えば、熔融重合により固有粘度0.10dl/g以上0.70dl/g以下、より好ましくは0.30dl/g以上0.70dl/g以下、更に好ましくは0.50dl/g以上0.65dl/g以下とし、さらに結晶化・固相重合によって固有粘度0.70dl/g以上とすると、色調、重合速度、アセトアルデヒド及び環状低量体の副生量などの点で好ましいポリエステル樹脂が得られる。

【0046】なお、この場合の固有粘度とは、ポリエステル樹脂を凍結粉碎したのち、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合溶媒に溶解して、濃度0.1, 0.2, 0.5, 1g/dlの溶液とし、各溶液の粘度をウベローデ型毛細粘度管にて温度30℃に測定し、濃度0g/dlのときの粘度を外挿して求めた値である。本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、以下のような性質を示すポリエステル樹脂を製造するのに好適である。

【0047】ハンター色座標b値 ≤ 4

アセトアルデヒド含量 ≤ 5.0(ppm)

環状三量体含量 ≤ 0.50重量%

この場合、ハンター色座標b値とは、JIS Z8730の参考1に記載されるLab表色系におけるハンターの色座標b値のことであり、b値は好ましくは-10~3、より好ましくは-5~2、さらに好ましくは-3~1、最も好ましくは-2~0である。b値が上記範囲内であると、成形品とした場合の色調が好ましいものとな

る。即ち、b値が4を超えると成形品とした場合の黄味が強すぎる傾向があり、また、-10未満であると、成形品とした場合の青味が強すぎる傾向がある。b値の調整は、重合条件や添加する触媒の種類、量及び順序により調整できる。重合系に色材(染料)等を添加して調整することもできるが、色材の添加は、重合装置等を汚染する問題がある。

【0048】また、アセトアルデヒド含量は、5.0 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは3.0 ppm、さらに好ましくは2.0 ppm以下である。アセトアルデヒド量が5.0 ppmを超えると、成形品とした場合に、成形品が内容物の風味に与える影響が大きい。なお、ppmは重量基準である。さらに環状三量体含有量は、0.50重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.40重量%以下である。環状三量体含有量が0.50重量%を超えると、成形品とした場合の成形金型に、環状三量体が付着して金型を汚染し、成形品の外観を害するほか、金型清掃のため成形品の生産性が悪くなる。

【0049】さらに本発明の製造方法は、成形時の副生物生成が抑制されたポリエステル樹脂を製造するのにも好適である。即ち、ポリエステル樹脂の環状三量体含有量をCT、アセトアルデヒド含有量をAA、とした場合に、該ポリエステル樹脂を図1に示す段付き成形板に280℃で射出成形した場合、該段付き成形板の右下部分の環状三量体含有量をCT、アセトアルデヒド含有量をAA、とした場合に、CTとCT、及び/又はAAとAA、が、下式の間係を満たすポリエステル樹脂を製造するのに好適である。

【0050】

【数4】 $CT_1 - CT_2 \leq 0.10 \text{ 重量\%}$
 $AA_1 - AA_2 \leq 20 \text{ (ppm)}$

この場合、 $CT_1 - CT_2$ の値は、好ましくは0.05重量%以下、さらに好ましくは0.03重量%以下である。また、 $AA_1 - AA_2$ の値は、好ましくは17 ppm以下、より好ましくは15 ppm以下である。

【0051】 $CT_1 - CT_2$ が0.10重量%を超えると、成形時の金型の汚れが著しい。また $AA_1 - AA_2$ が20 ppmを超えると、成形品とした場合に、成形品が内容物の風味に悪影響を与える。本発明の製造方法により得られるポリエステル樹脂は、例えば、射出成形によってプリフォームに成形された後、延伸ブロー成形することによって、或いは、押出成形によって成形されたバリソンをブロー成形することによって、ボトル等に成形され、又、押出成形によってシートに成形された後、熱成形することによってトレイや容器等に成形され、或いは、該シートを二軸延伸してフィルム等とされ、特に飲食品包装分野において有用なものとなる。中で、射出成形によって得られたプリフォームを二軸延伸するブロー成形法によってボトルを成形するのに好適であり、例

えば、炭酸飲料、アルコール飲料、醤油、ソース、みりん、ドレッシング等の液体調味料等の容器として、更には、ヒートセットを施して、果汁飲料、茶やミネラルウォーター等の飲料等の耐熱性を要求される容器として、好適に用いられる。

【0052】以上のような本発明のポリエステルの製造方法により、環境安全性に優れかつ安価なチタンを重合触媒元素とし、優れた色調、溶融熱安定性を示し、成形時に発生するアセトアルデヒド、環状三量体等の副生成物が少なく、そのためボトル等の食品容器用として成形した場合に、得られるボトルの色調が良好で、内容物の風味に影響を与えることなく、またボトルの金型の汚染が少ないポリエステル樹脂の製造方法を提供することができる。

【0053】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。実施例における種々の測定法および評価法は以下の通りである。

1. 樹脂中の金属原子の定量

試料樹脂2.5gを、硫酸存在下に過酸化水素水で常法により灰化、完全分解後、蒸留水にて50mlに定容したものについて、JOBIN YVON社製「JY46P型」ICP-AES(高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置)を用いて、プラズマ発光分光分析法により定量し、ポリエステル樹脂1トン中のモル量(mol/ton)に換算した。尚、ゲルマニウム触媒を使用する場合には、得られるポリエステル樹脂中のゲルマニウム原子の量(mol/ton)を、製造時に添加したポリエステル樹脂理論収量1トンあたりのゲルマニウム原子の量(mol/ton)で除して、ゲルマニウム触媒残存率を計算した。

【0054】2. 段付き成形板の射出成形

十分乾燥した試料樹脂粒状体(粒重15~30mg)を、株式会社名機製作所製「M-70AII-DM」型射出成形機を用い、シリンダー設定温度280℃、背圧5×10³ Pa、射出率40cc/sec、保圧35×10³ Pa、金型温度25℃、75秒前後の成形サイクルで、図1、図2に示す様に側方にゲート部(G)を有する縦50mm、横100mm、厚さは6mmから3.5mmまで横方向に0.5mm毎の段差を付けた段付き成形板(試験片)を射出成形した。

【0055】得られた試験片のコーナー部分(図1のA部、縦16mm×横16mm×厚み3.5mm)の環状三量体量、またB部のアセトアルデヒド含量を、後記の方法で測定、評価した。

3. 環状三量体含量

試験片のA部から試料樹脂4.0mgを精秤し、クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール(容量比3/2)の混合溶液2mlに溶解し、更にクロロホルム20

mlを加えて希釈した。これにメタノール10mlを加えて試料を再析出させ、次いで濾過して濾液を得た。この濾液を蒸発乾固させたのち、残渣をジメチルホルムアミド25mlに溶解した。この溶液中の環状三量体量（シクロトリエチレンテレフタレート）量を、島津製作所製LC-10A型液体クロマトグラフィーで定量した。また、実施例及び比較例により得られた樹脂は、ベレットを凍結粉碎したものを試料樹脂として測定した。

【0056】4. アセトアルデヒド含量

試験片のB部を切り出し、4mm角程度のチップ状に切断し、試料とした。また、実施例及び比較例により得られた樹脂は、ベレット（粒重15～30mg）を試料とした。試料樹脂5.0gを精秤し、純水10.0mlとともに内容量50mlのマイクロボンベ中に窒素シール下密封し、160℃で2時間加熱して、アセトアルデヒドの水中之抽出を行った。この抽出液中のアセトアルデヒド量を、イソブチルアルコールを内部標準として、島津製作所株式会社製GC-14Aガスクロマトグラフィーを用いて定量した。

【0057】5. 固有粘度

凍結粉碎した試料樹脂0.25gを、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（重量比1/1）の混合溶媒に、濃度cを1.0g/dlとして、110℃で20分間で溶解させた後、ウペローデ型毛细粘度管を用いて、30℃で、混合溶媒との相対粘度 η_{rel} を測定し、この相対粘度 $\eta_{rel}-1$ から求めた比粘度（ η_{sp} ）と濃度cとの比 η_{sp}/c を求め、同じく濃度cを、0.5g/dl、0.2g/dl、0.1g/dlとしたときについてもそれぞれの比 η_{sp}/c を求め、これらの値より、濃度cを0に外挿したときの比 η_{sp}/c を固有粘度 η （dl/g）として求めた。

【0058】6. ハンター色座標b値

試料樹脂粒状体（粒重15～30mg）を、内径36mm×深さ15mmの測定セル（受光部は石英ガラス製）に摺り切りで充填し、日本電色工業株式会社製300A型測色色差計を用いて、反射法により測定セルの向きを90度ずつ回転させて4回測定し、その単純平均値をb値として求めた。測定の際は、予め装置を電源投入後4時間以上放置して十分安定させて行った。

【0059】7. ボトル成形評価

試料樹脂粒状体（粒重15～30mg）を真空乾燥機にて130℃で10時間乾燥させた後、射出成形機（日精樹脂工業社製）「FE-80S」にて、シリンダー設定温度280℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率45cc/秒、保圧力 30×10^5 Pa、金型温度20℃、成形サイクル約40秒で、外径29.0mm、高さ165mm、平均肉厚3.7mm、重量60gの試験管状の予備成形体（プリフォーム）を射出成形した。この予備成形体を、石英ヒーターを備えた近赤外線照射炉内で70秒間加熱し、25秒間室温で放置した後、160℃に設定

したブロー金型内に装入し、延伸ロッドで高さ方向に延伸しながら、ブロー圧力 7×10^5 Paで1秒間、更に 30×10^5 Paで40秒間ブロー成形、ヒートセットし、空冷することにより、外径約95mm、高さ約305mm、胴部平均肉厚約0.37mm、重量約60g、内容積約1.5リットルのボトルを500本成形し、得られた500本目のボトルについて胴部表面外観を目視観察して以下の基準で金型汚染性を評価した。

【0060】

◎：表面平滑であり、異常なし。

○：表面平滑性が若干劣るが、実用上問題なし。

×：表面が荒れて粗面となり、異物の付着も認められる。

また、得られたボトルのアセトアルデヒド臭、色調を以下の方法で評価した。

（1）アセトアルデヒド臭；得られたボトルをキャップで密栓して、オーブンで50℃で1時間加熱し、取り出したボトル内部のアセトアルデヒド臭を官能検査で、以下の基準で評価した。ほとんどアセトアルデヒド臭がせず良好な場合を5、アセトアルデヒド臭が相当鼻につき不良である場合を1とし、五段階評価した。1はボトルとしては不良といえる。

【0061】（2）色調；得られたボトルの口栓部の色調を目視で評価した。口栓部が無色透明で良好な場合を◎、口栓部が若干黄色味を帯びるが実用上問題ない場合を○、口栓部が明らかに黄色味を帯び不良の場合を×とした。

実施例1

スラリー槽1段、エステル化槽1段、熔融重合槽1段の回分式重合設備を用いた。

【0062】スラリー槽に、テレフタル酸43kg（260モル）、エチレングリコール19kg（312モル）からなる原料スラリーを調製した。この原料スラリーを、予めビスヒドロキシエチルテレフタレート約60kgが仕込まれ、250℃、大気圧に対する相対圧力 1.2×10^5 Paに保持されたエステル化槽に4時間かけて順次供給し、供給終了後さらに1時間以内エステル化反応を進行させ、このエステル化物を熔融重合槽に移した。続いて、熔融重合槽に接続された配管より、エチルアシッドホスフェート、酢酸マグネシウム、テトラ-n-ブチルチタネート、の順序で、それぞれ得られるポリエステル樹脂中での金属原子の残存量が表-1に示す量となるように、エチレングリコール溶液として、5分間隔で添加した。

【0063】続いて、系内を250℃から280℃まで2時間30分で昇温するとともに、常圧から60分で減圧し、絶対圧力 4.0×10^5 Paに保持しつつ、得られる固有粘度 η が0.55となる時間熔融重合反応させ、得られた樹脂を反応槽の底部に設けた抜出口よりストランド状に抜き出し、水冷後、チップ状にカット

し、約50kgの固有粘度 η 、0.55dl/gの熔融重合ポリエステル樹脂を製造した。

【0064】つづいて、得られた熔融重合ポリエステル樹脂を、約160℃に維持された攪拌結晶化器内に滞留時間約5分となるように連続的に供給し、結晶化した。さらにこれをESPEC社製IPHH-201型イナートオープン中で、40L/minの窒素気流下、160℃で2時間乾燥し、ついで210℃で固有粘度が0.753dl/gとなる時間加熱し、固有重合を行った。

【0065】このようにして得られたポリエステル樹脂の触媒元素含有量(モル/トン)、及び各種評価結果を表-1に示した。

実施例2、3

添加する触媒の得られるポリエステル樹脂中での残存量及び得られるポリエステル樹脂の固有粘度を、表-1に示すものとする以外は、実施例1と同様に操作して、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の各種物性及び評価結果を表-1に示した。

【0066】実施例4～7

熔融重合槽に接続された配管より、エチルアシッドホスフェート、酢酸マグネシウム、テトラ-n-ブチルチタネート、二酸化ゲルマニウムをエチレングリコール溶液として、順次5分間隔で添加し、得られるポリエステル樹脂中での残存量が表-1に記載のとおりとなるように添加する以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の各種物性及び評価結果を表-1に示した。

【0067】実施例8

実施例4により得られたポリエステル樹脂を、90℃の温水中に4時間浸漬し、水中加熱処理を行った以外は、実施例1と同様に操作して、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の各種物性及び評価結果を表-1に示した。

実施例9、10

熔融重合槽に接続された配管より、エチルアシッドホスフェート、酢酸マグネシウムと二酸化ゲルマニウムの混合溶液、テトラ-n-ブチルチタネートをエチレングリコール溶液として、順次5分間隔で添加し、得られるポリエステル樹脂中での残存量が表-1に記載のとおりとなるように添加する以外は、実施例1と同様に熔融重合ポリエステル樹脂を製造した。

【0068】次いで、得られた熔融重合ポリエステル樹脂を、内容量100Lのダブルコーン型転動式固有重合槽に投入し、槽内を絶対圧力 1.3×10^2 Pa以下の真空に減圧したのち窒素(酸素濃度2ppm)で復圧する行為を3回行い、系内を窒素置換した。再び系内を絶対圧力 1.3×10^2 Paの真空とし(理論酸素濃度約2ppb)、重合槽を約30rpmで転動させながら18時間かけて室温から215℃まで昇温し、樹脂を結晶化させた。引き続き 1.3×10^2 Pa、215℃で固相重合を行った。得られたポリエステル樹脂の各種物性及び評価結果を表-1に示した。

【0069】実施例11

実施例9により得られたポリエステル樹脂を、90℃の温水中に4時間浸漬し、水中加熱処理を行ってポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の各種物性及び評価結果を表-1に示した。

比較例1～4

添加する触媒の種類、得られるポリエステル樹脂中での残存量や得られるポリエステル樹脂の固有粘度を、表-1に示すものとする以外は、実施例1と同様に操作して、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の各種物性及び評価結果を表-1に示した。

【0070】

【表1】

表 - 1

原料組成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ジメチル酸成分	100	100	100	100	100	100	100	100
ジメチル成分	97.2	97.0	97.5	97.7	97.7	97.8	97.4	97.7
DEG(mol%)	2.8	3.0	2.5	2.3	2.3	2.2	2.6	2.3
金属原子								
チタン原子(Ti)	0.021	0.021	0.042	0.021	0.021	0.042	0.104	0.021
チタン原子(P)	0.840	0.840	0.840	0.420	0.420	0.420	0.420	0.420
チタン原子(Hg)	1.974	4.031	1.481	0.740	1.481	1.522	1.399	0.740
チタン原子(Ge)				0.207	0.275	0.234	0.207	0.207
添加順序	P → Hg → Ti	P → Hg → Ti	P → Hg → Ti	P → Hg → Ti → Ge	P → Hg → Ti → Ge	P → Hg → Ti → Ge	P → Hg → Ti → Ge	P → Hg → Ti → Ge
Ge 触媒残存率	—	—	—	54%	57%	56%	59%	54%
P/Ti	40.2	40.2	20.1	20.1	20.1	10.0	4.0	20.1
P/H	0.43	0.21	0.57	0.57	0.28	0.28	0.30	0.57
P/(Ti+H)	0.42	0.21	0.55	0.55	0.28	0.27	0.28	0.55
H/Ti	95	193	35	35	71	36	13	35
樹脂物性								
アクリル酸モノマー (AaO)	3.2	4.8	3.8	2.2	1.7	1.7	3.5	1.5
環状三量体 (Cto)	0.49	0.46	0.43	0.35	0.43	0.48	0.34	0.35
固有粘度 [η]	0.753	0.745	0.753	0.756	0.830	0.767	0.762	0.758
色度標準 b	2.2	3.2	3.8	2.1	3.0	3.2	3.8	1.9
段付成形板								
環状三量体 (CTs)	0.50	0.48	0.47	0.41	0.50	0.55	0.43	0.38
CTs-CTo	0.01	0.02	0.04	0.06	0.07	0.08	0.09	0.03
AAs	22.5	29.1	30.2	17.9	21.5	23.6	25.6	16.4
AAs-AaO	19.3	24.3	26.3	15.7	19.8	21.9	22.1	14.9
ボトル評価								
金型汚染	◎	◎	○	○	○	○	○	◎
アルデヒド臭	3	2	2	4	3	2	2	5
色調	◎	○	○	◎	○	○	○	◎

表-1 (つづき)

表-1 (つぎ)

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
原料組成	ジカルボン酸成分	TPA(mol%)	100	100	100	100	100	100
	ジオール成分	EG(mol%)	97.7	97.7	97.7	98.8	96.7	95.8
		DEG(mol%)	2.3	2.3	2.3	3.2	3.3	4.2
金属原子	チタン原子(Ti)	($\mu\text{mol/t}$)	0.021	0.021	0.021	0.042	0.042	1.086
	チタン原子(P)	($\mu\text{mol/t}$)	0.420	0.420	0.420	0.840	0.840	0.549
	チタン原子(Mg)	($\mu\text{mol/t}$)	0.740	1.481	0.740	1.481	1.481	2.180
	チタン原子(Ge)	($\mu\text{mol/t}$)	0.207	0.275	0.207			
	添加順序	P→Mg+Ge →Ti	P→Mg+Ge →Ti	P→Mg+Ge →Ti	Mg→P→ Ti	Ti→Mg→ P	Ti→Mg→ P	P→Ti
樹脂物性	Ge 触媒残存率		58%	61%	58%	—	—	—
	P/Ti	($\mu\text{mol/t}$)	20.1	20.1	20.1	20.1	20.1	1.0
	P/H	($\mu\text{mol/t}$)	0.57	0.28	0.57	0.57	0.57	—
	P/(Ti+H)	($\mu\text{mol/t}$)	0.55	0.28	0.55	0.55	0.55	—
	H/Ti	($\mu\text{mol/t}$)	35	71	35	35	35	—
段付き成形板	アセトアルデヒド(AAO)	(ppm)	2.0	1.5	1.1	5.8	6.1	6.1
	環状三量体(Cto)	(重量%)	0.35	0.43	0.35	0.42	0.41	0.36
	固有粘度 $[\eta]$	(dl/g)	0.767	0.819	0.767	0.752	0.755	0.766
	色座標 b		0.7	1.8	0.5	4.5	4.6	5.1
ボトル評価	環状三量体(CTs)	(重量%)	0.40	0.50	0.38	0.51	0.53	0.47
	CTs-CTo	(重量%)	0.05	0.07	0.03	0.09	0.12	0.12
	AAS	(ppm)	18.2	20.6	16.4	32.5	33.1	28.5
	AAS-AAO	(ppm)	16.2	19.1	15.3	26.7	27.0	22.4
	金型汚染 アルデヒド臭 色調		○ 4 ◎	○ 3 ○	◎ 5 ◎	× 1 ×	× 1 ×	× 1 ×

【0072】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、環境安全性に優れかつ安価なるチタンを重縮合触媒元素とし、優れた色調を示し、優れた熔融熱安定性を示し、成形時に発生するアセトアルデヒド、環状三量体等の副生成物が少なく、そのためボトル等の食品容器用として成形した場合に、得られるボトルの色調が良好で、

40 内容物の風味に影響を与えることなく、またボトルの金型の汚染が少ないポリエステル樹脂を提供することができ、製造方法として有益である。

【図面の簡単な説明】

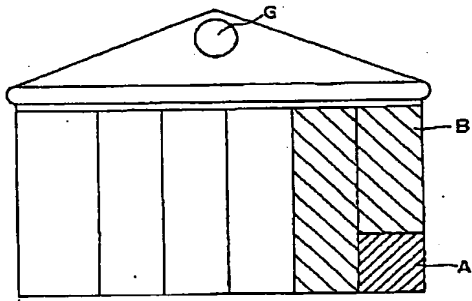
【図1】実施例で使用した段付き成形板の平面図。

【図2】図1段付き成形板の正面図。

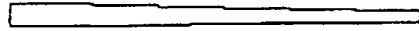
(13)

特開2001-200046

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.